

X 1,2,4,5,8,9,13,14,16,20,24

US 6001509

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-247417

(43) 公開日 平成10年(1998)9月14日

(51) Int.Cl.⁶
H 0 1 B 1/12
C 0 8 K 3/16
3/22
3/32
3/34

識別記号

F I	
H 0 1 B	1/12
C 0 8 K	3/16
	3/22
	3/32
	3/34

3

審査請求 有 請求項の数25 O.L (全 14 頁) 最終頁に統ぐ

(21) 出願番号	特願平9-317540
(22) 出願日	平成9年(1997)11月18日
(31) 優先権主張番号	1996-54809
(32) 優先日	1996年11月18日
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)
(31) 優先権主張番号	1997-15552
(32) 優先日	1997年4月25日
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)
(31) 優先権主張番号	1997-22924
(32) 優先日	1997年6月3日
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)

(71)出願人 597161964
サムスン・ディスプレイ・デバイセス・カンパニー・リミテッド
大韓民国 キュングギ・ド スウォン・シ
パルダル・ク シン・トン 575

(72)発明者 キム・トン・ウォン
大韓民国 ダエジエオン ユスン・ク ウ
ヘウン・トン 111-5 ジューヤン・ヴィラ 306

(74)代理人 丸理士 細谷 信雄 (外1名)

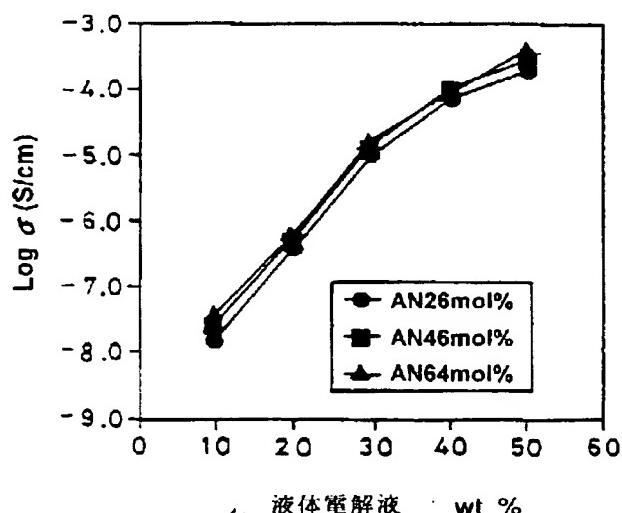
最終頁に統ぐ

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質

(57) 《要約》

【課題】 リチウム二次電池、電気変色素子、コンデンサなどの電気化学装置に使われる固体高分子電解質を提供する。

【解決手段】 (A) 高分子、及び (B) リチウム塗と
非プロトン性溶媒よりなる液体電解液、及び選択的に
(C) セラミックフィラーによりなり、前記高分子 (A)
はポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル) 共重
合体、ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-
オリゴオキシエチレンエチルエーテル-メタクリレート)
三元共重合体またはポリ(アクリロニトリル-メタクリ
ル酸メチル-スチレン) 三元共重合体である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)共重合体90～50重量%、及びリチウム塩と非プロトン性溶媒を含む液体電解液10～50重量%とからなることを特徴とする固体高分子電解質。

【請求項2】 前記ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)共重合体が10～90モル%のアクリロニトリルを含むことを特徴とする請求項1に記載の固体高分子電解質。

【請求項3】 前記リチウム塩が過塩素酸リチウム、リチウムトリフルオロメタンスルホニミド、リチウムヘキサフルオロアセネート(LiAsF₆)、リチウムヘキサフルオロリン酸エステル(LiPF₆)、リチウムテトラフルオロホウ酸塩(LiBF₄)及びリチウムトリフルオロメタンスルホン酸エステルよりなる群から選択された一つまたは少なくとも二つ以上の混合物とからなることを特徴とする請求項1に記載の固体高分子電解質。

【請求項4】 前記非プロトン性溶媒が炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、ジエトキシエチル、ジメトキシエタン及び炭酸ジプロピルよりなる群から選択された一つまたは少なくとも二つ以上の混合物よりなることを特徴とする請求項1に記載の固体高分子電解質。

【請求項5】 前記電解質組成物100重量部について5～40重量部のセラミックフィラーがさらに添加されることを特徴とする請求項1に記載の固体高分子電解質。

【請求項6】 前記セラミックフィラーがシリカ、アルミナ及びアルミニン酸塩リチウムよりなる群から選ばれることを特徴とする請求項5に記載の固体高分子電解質。

【請求項7】 前記請求項1ないし6のうちいずれか1項の固体高分子電解質の溶液を微細多孔膜に充填させ製造することを特徴とする電解質。

【請求項8】 前記請求項1ないし7のうちいずれか1項による固体高分子電解質組成物で製造されることを特徴とするリチウム高分子二次電池。

【請求項9】 ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-オリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリ

レート)三元共重合体10～90重量%と、リチウム塩と非プロトン性溶媒より構成される液体電解液90～10重量%とからなることを特徴とする固体高分子電解質。

【請求項10】 ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-オリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリレート)三元共重合体がアクリロニトリル20～80モル%、メタクリル酸メチル20～80モル%、及びオリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリレート5～20モル%を含むことを特徴とする請求項9に記載の固体高分子電解質。

【請求項11】 前記リチウム塩が過塩素酸リチウム、リチウムヘキサフルオロリン酸エステル、リチウムテトラフルオロホウ酸塩、リチウムトリフルオロメタンスルホン酸エステル及びリチウムヘキサフルオロアセネートよりなる群から選択されることを特徴とする請求項9に記載の固体高分子電解質。

【請求項12】 前記非プロトン性溶媒が炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、ジエトキシエタン、ジメトキシエタン及び炭酸ジプロピルよりなる群から選ばれることを特徴とする請求項9に記載の固体高分子電解質。

【請求項13】 前記電解質組成物100重量部について5～40重量%のセラミックフィラーがさらに添加されることを特徴とする請求項9に記載の固体高分子電解質。

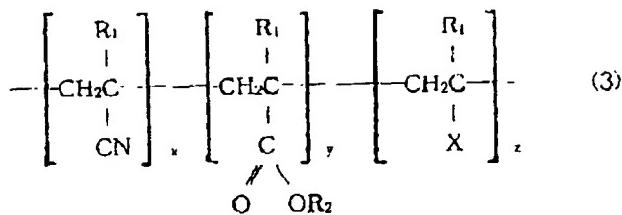
【請求項14】 前記セラミックフィラーがシリカ、アルミナ、アルミニン酸塩リチウム、及びゼオライトよりなる群から選ばれることを特徴とする請求項13に記載の固体高分子電解質。

【請求項15】 前記請求項9ないし14のうちいずれか1項の固体高分子電解質の溶液を微細多孔膜に充填させ製造することを特徴とする電解質。

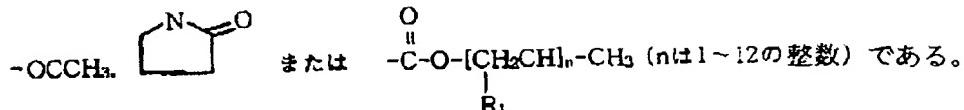
【請求項16】 前記請求項9ないし15のうちいずれか1項による固体高分子電解質組成物で製造されることを特徴とするリチウム高分子二次電池。

【請求項17】 (A) 下記化学式(3)の三元共重合体の10～90重量%及び、

【化学式3】



前記式において R_1 は H または CH_3 , R_2 はアルキル基、そして X は  , Cl , F ,



(B) リチウム塩と非プロトン性溶媒で構成される液体電解液の10~90重量%からなることを特徴とする固体高分子電解質。

【請求項18】 前記三元共重合体がポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-スチレン)三元共重合体であることを特徴とする請求項17に記載の固体高分子電解質。

【請求項19】 前記ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-スチレン)三元共重合体はアクリロニトリルの10~80モル%、メタクリル酸メチルの10~80モル%及びスチレンの5~50モル%を含むことを特徴とする請求項18に記載の固体高分子電解質。

【請求項20】 前記リチウム塩が過塩素酸リチウム、リチウムヘキサフルオロリン酸エステル、リチウムテトラフルオロホウ酸塩、リチウムトリフルオロメタンスルホン酸エステル及びリチウムヘキサフルオロアセネットよりなる群から選択された一つまたは少なくとも二種以上の混合物であることを特徴とする請求項17に記載の固体高分子電解質。

【請求項21】 前記液体電解液に使用された非プロトン性溶媒が炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、ジエトキシエタン、ジメトキシエタン及び炭酸ジプロピルよりなる群から選ばれた一つまたは二種以上の混合物であることを特徴とする請求項17に記載の固体高分子電解質。

【請求項22】 前記電解質組成物100重量部について5~40重量%のセラミックフィラーがさらに添加されることを特徴とする請求項17に記載の固体高分子電解質。

【請求項23】 前記セラミックフィラーがシリカ、アルミナ、アルミニ酸塩リチウム、及びゼオライトよりなる群から選ばれることを特徴とする請求項22に記載の固体高分子電解質。

【請求項24】 前記請求項17ないし23のうちいずれか1項の固体高分子電解質の溶液を微細多孔膜に充填させ製造されることを特徴とする電解質。

【請求項25】 前記請求項17ないし24のうちいず

れか1項による固体高分子電解質組成物で製造されることを特徴とするリチウム高分子二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池、電気変色素子、コンデンサなどの電気化学装置に使用される固体高分子電解質に関する。さらに具体的には、固体高分子電解質は高分子、リチウム塩及び非プロトン性溶媒(Aprotic solvent)より構成されるが、本発明は前記高分子として使用できるポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)共重合体、ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-オリゴオキシエチレンエチルエテール-メタクリルレート)三元共重合体及びポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-スチレン)三元共重合体に関する。

【0002】本発明の固体高分子電解質はセラミックフィラー(ceramic filler)をさらに含有できる。

【0003】

【従来の技術】電気、電子通信及びコンピュータ産業が急速に発展することにつれ性能が優秀であり安定性の高い二次電池に対する必要性が高まっている。特に、電気電子製品の小型化及び携帯化の傾向につれ本分野において必須に使用される部品である二次電池も薄膜化及び小型化が求められている。この必要性に応じて新たな種類の電池を開発しつつある。このうち最も関心の対象となっていることはリチウム高分子二次電池である。リチウム高分子二次電池は既存の液体電解質を使用するリチウムイオン電池の短所を改善させることである。すなわち、リチウム高分子二次電池は安定性に優れ、製造費用が低廉であり、大型電池の製造にも使用できるのみならず、電池サイズや形にはほぼ制限されない利点がある。

【0004】従って、このリチウム高分子二次電池の電解質物質として使用される固体高分子電解質の開発が活発になされている。この固体高分子電解質はイオン伝導体として電子伝導度が無視できるほどに小さく、これによる自己放電がほぼなく、電極と電解質との粘着性に優れ大面積の薄膜塗布の可能な特性がある。

【0005】最近、殆どの研究は可塑化された高分子電解質に係り、これは液体電解液を高分子マトリックスに添加して製造される。高分子マトリックスとして使用される高分子の例としてはポリ(エチレンオキシド)、ポリ(アクリロニトリル)、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリ(塩化ビニル)などがある。

【0006】ヨーロッパ特許第0279554号にはポリ(エチレンオキサイド)を高分子マトリックスとして使用し、ここに過塩素酸リチウム(LiClO_4)を含有させてからイオン伝導度を向上させるために非プロトン性溶媒である炭酸エチレンや炭酸プロピレンを添加させた高分子電解質が開示されている。しかし、高分子マトリックスとして使用されたポリ(エチレンオキサイド)のガラス転移温度が低くて、この組成物で製造された高分子電解質フィルムがねつとりした粘着性固体となって取り扱いがたい短所がある。

【0007】アメリカ特許第5,219,679号はポリ(アクリロニトリル)、非プロトン性有機溶媒、及びリチウム塩よりなる高分子電解質を開示しており、この高分子電解質組成物は常温で $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}$ 以上の高いイオン伝導度を示す。しかし、ポリ(アクリロニトリル)高分子が一般有機溶媒に溶解されないので 100°C 以上の高温で製造すべき問題点がある。また、これら成分で製造された高分子電解質は液体電解液と相溶性がなくて相分離現象が生することにより有機溶媒が滲み出て安定性の問題点が提起されている。

【0008】日本特許第07331019号にはポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリスチレンなどを含む共重合体(例えば、スチレン-ブラジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクロニトリル-スチレン共重合体など)を高分子マトリックスとして使用し、ここにリチウムバクロロレートなどのリチウム塩と炭酸エチレンや炭酸ジエチルなどの非プロトン性溶媒を添加させ製造した高分子電解質が開示されているが、電解液含量が90重量%を越える場合、 25°C で $4 \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}$ 以上の高いイオン伝導度が得られる。しかし、高分子マトリックスとして使用された高分子が非プロトン性溶媒と親和性が低くて容易に相分離が起こり、 $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}$ 以上の伝導度を得るために電解液が導入される場合、高分子電解質の機械的物性が脆弱になって $100 \mu\text{m}$ 以下のフィルムを得にくい。

【0009】従って、本発明者らは前述した問題点を解決するためにアクリロニトリルとメタクリル酸メチルを共重合させたポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)を合成して使用することにより、非プロトン性溶媒と親和性のある高分子を提供し、ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)及びリチウム塩と非プロトン性溶媒を含む液体電解液よりなされる優秀な機械的物性とイオン伝導度を有し、薄膜フィルムへの製造が容易な固体高分子電解質組成物を開発するに至った。

【0010】また、本発明者らは前述した問題点を解決するため、固体高分子電解質に使用するための高分子としてアクリロニトリル、メタクリル酸メチル及びオリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリレートを共重合させた三元共重合体とアクリロニトリル、メタクリル酸メチル及びスチレンは共重合させた三元共重合体も開発するに至った。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前述した問題点を解決するために案出されたもので、その目的はポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)共重合体及び液体電解液よりなる機械的物性に優れイオン伝導度が向上された固体高分子電解質を提供することである。

【0012】本発明の他の目的は適正含量のアクリロニトリルを含むポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)を合成して使用することにより液体電解液との親和性を向上させた固体高分子電解質を提供するためである。

【0013】本発明のさらに他の目的はポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)及び液体電解液よりなされる電解質溶液にセラミックフィラーを添加させることにより寸法安定性の向上された固体高分子電解質を提供することである。

【0014】本発明のさらに他の目的は液体電解液が外部に滲み出る現象を抑制できる固体高分子電解質を提供することである。

【0015】本発明のさらに他の目的は優秀なフィルム成形性を有する固体高分子電解質を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明の固体高分子電解質は(A)高分子、及び(B)リチウムと非プロトン性溶媒よりなる液体電解液、及び選択的に(C)セラミックフィラーよりなされ、前記高分子(A)はポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)共重合体、ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-オリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリレート)三元共重合体またはポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-スチレン)三元共重合体である。

【0017】高分子(A)がポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)共重合体の場合、固体高分子電解質は(A)0~90モル%、望ましくは26~46モル%のアクリロニトリルを含むポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)90~50重量%、及び(B)リチウムと非プロトン性溶媒より構成された液体電解液10~50重量%、及び選択的に(C)前記成分(A)及び(B)100重量部についてセラミックフィラー5~30重量部よりなる。

【0018】高分子(A)がポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-オリゴオキシエチレンエチルエー

テルメタクリレート)三元共重合体の場合、固体高分子電解質はポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-オリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリレート)の高分子マトリックス10~90重量%及びリチウム塩と非プロトン性溶媒より構成される液体電解液90~10重量%となる。前記高分子マトリックスである三元共重合体はアクリロニトリル20~80モル%、メタクリル酸メチル20~80モル%、及びオリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリレート5~20モル%を含有する。

【0019】高分子(A)がポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-スチレン)三元共重合体の場合、固体高分子電解質はポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-スチレン)三元共重合体10~90重量%及びリチウム塩と非プロトン性溶媒よりなる液体電解液の10~90重量%となる。前記高分子マトリックスはアクリロニトリルのモル含量が10~80重量%、メタクリル酸メチルのモル含量が10~60%、スチレンのモル含量が5~50%範囲である。

【0020】本発明の液体電解液に使用されるリチウム塩としては過塩素酸リチウム(LiClO₄)、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド(LiN(CF₃SO₂)₂)、リチウムヘキサフルオロリン酸エステル(LiPF₆)、リチウムテトラフルオロホウ酸塩(LiBF₄)、リチウムトリフルオロメタンスルホン酸エステル(LiCF₃SO₃)、リチウムヘキサフルオロアセネート(LiAsF₆)などがある。

【0021】前記液体電解液に使用される非プロトン性溶媒としては、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどの環状エステル類、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルなどの線形エステル類、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ポリエチレングリコールジメチルエーテルなどの線形エーテル類、アーブチロラクトンなどのラクトン類、及びテトラヒドロフランなどの環状エーテル類がある。

【0022】前記合成した高分子は固体高分子電解質を製造する前に有機溶媒に完全に溶解させ使用される。有機溶媒としてはテトラヒドロフランが共溶媒として使用される。

【0023】前記高分子と液体電解液よりなる高分子電解質の寸法安定性が不良な場合は、機械的強度を与えるために選択的にセラミック粒子をフィラーとして添加する。セラミックフィラーの例としては、シリカ、アルミナ、アルミニウム酸塩リチウム、ゼオライトなどがあり、これらは単独または二種以上混合して使用する。

【0024】前記合成された三元共重合体はテトラヒドロフラン溶媒に完全に溶かしてから液体電解液を添加する。有機溶媒に高分子と液体電解液が完全に混合されれば粘性の高い高分子溶液が製造される。この溶液をガラス板または油紙上に注いでキャスティングする。キャスティングした高分子電解質フィルムを6時間以上常温で

放置して乾燥させることにより、テトラヒドロフランを取り除かれた5~200μm厚さの固体高分子電解質フィルムを得る。

【0025】

【発明の実施の形態】

(1) ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)共重合体

本発明の一態様は(A)ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)90~50重量%よりなる固体高分子電解質に関する。また、選択的に電解質の寸法安定性が不良な場合、シリカ粒子のようなセラミックフィラーを添加して使用する。前記液体電解液はリチウム塩と非プロトン性溶媒よりなる。

【0026】固体高分子電解質の高分子マトリックスとして主に使用されるポリ(アクリロニトリル)が非プロトン性溶媒と親和性がないので相分離現象が発生されることとは前述した通りである。ポリ(アクリロニトリル)とエステル系非プロトン性溶媒の親和性を増進させるためにポリ(アクリロニトリル)にエステル系溶媒が有している同一なものと同一なカルボニル(-COO-)基を導入する。すなわち、同一な化学単位を有させることにより高分子と溶媒の相互作用を増進させる。

【0027】ポリ(メタクリル酸メチル)は本分野に幅広く応用されており、生産コストが低廉であり、無晶形構造を有していて多量の液体電解液を含浸させうる。従って、本発明ではポリ(アクリロニトリル)にメタクリル酸メチルを導入することによりポリ(メタクリル酸メチル)のこの特性をそのまま保たせ高分子と溶媒の親和力を向上させる。

【0028】前述した通り、本発明ではアクリロニトリルにメタクリル酸メチルを共重合させたポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)共重合体を合成して高分子マトリックスとして使用する。

【0029】前記ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)共重合体はアゾビスイソブチロニトリルを開始剤として60℃のジメチルフォルムアミド溶媒内で10時間以上重合させることにより合成される。この共重合体内のアクリロニトリルの含量は10~90モル%であり、26~46モル%に含有されるのが望ましい。このように合成された高分子の平均分子量は30,000ないし170,000範囲が望ましい。

【0030】本発明はポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)を90~50重量%の量で使用される。

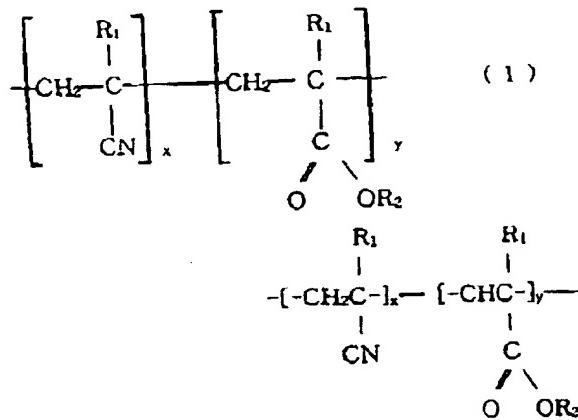
【0031】前記合成された高分子は固体高分子電解質を製造する前に有機溶媒に完全に溶解させ使用される。有機溶媒は高分子をよく溶解させうるのみならず沸点が低くてフィルムキャスティング後短時間内に取り除かれるべきであり、粘度が低くて高分子溶液製造工程に所要される時間が短くなければならない。また、電池の大規模生産のために安価であり、有毒性の少なく環境汚染の

問題を招かないものを選択すべきであるが、本発明ではアセトンまたはテトラヒドロフランを溶媒として使用する。

【0032】前記ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)は有機溶媒に溶解された後液体電解液と混合される。この高分子マトリックスは下記化学式(1)の構造を有する。

【0033】

【化学式1】



【0037】上記式においてR₁はHまたはCH₃であり、nは1~2である。

【0038】前記三元共重合体内においてアクリロニトリル単位は有機溶媒が添加された時脆弱になる機械的強度を相殺させ良好な物理的特性を保たせ、メタクリル酸メチル単位は高分子電解質の無晶形領域を増大させイオン伝導度の向上を図ると共に、添加された炭酸エステル系有機溶媒と親和力に優れ充放電サイクルの間発生する有機溶媒の脱離現象を防止させ、オリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリル酸塩側鎖にグラフトされたエチレンオキサイドは官能基自体がイオン解離能を有していて伝導度向上のために添加される有機溶媒の含量をできるだけ減らせるので工程上の向上が期待される。

【0039】上記の三元共重合体はアゾビスイソブチロニトリルを開始剤としてジメチルフォルムアミド溶媒内で重合させることにより形成される。アクリロニトリルのモル含量は20~80モル%、オリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリレートのモル含量は5~20モル%である。この際、イオン伝導特性と機械的特性を全て満たす望ましい各成分のモル含量はアクリロニトリル10~50モル%、メタクリル酸メチル50~80モル%、オリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリル酸塩5~20モル%である。このように合成された高分子の数平均分子量は100,000ないし500,000範囲が望ましい。

【0040】前記合成した高分子は固体高分子電解質を製造する前に有機溶媒に完全に溶解させ使用されるが、本発明ではテトラヒドロフランを共溶媒として使用す

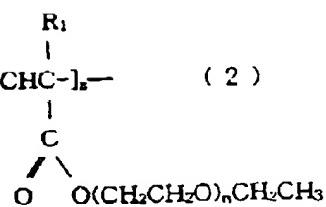
【0034】上記式においてR₁はHまたはCH₃であり、R₂はアルキル基である。

【0035】(2) ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-オリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリル酸塩)三元共重合体

本発明の他の態様はポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル及びポリオリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリル酸塩より構成されるランダム三元共重合体であって、その化学構造は下記化学式(2)の通りである。

【0036】

【化学式2】



る。

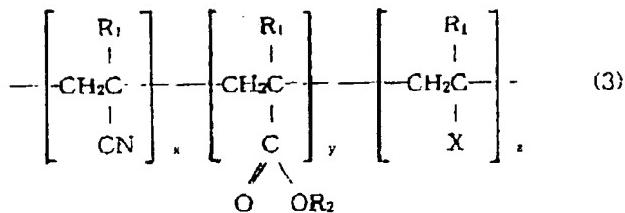
【0041】(3) ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-スチレン)三元共重合体

本発明のさらに他の態様は固体高分子電解質のマトリックスとして使用する高分子がポリ(アクリロニトリル)、ポリ(メタクリル酸メチル)及びポリ(スチレン)とから構成されるランダム三元共重合体である。三元共重合体内でアクリロニトリル単位は有機溶媒が添加された時脆弱になる機械的強度を相殺させて良好な物理的特性を保たせ、メタクリル酸メチル単位は高分子電解質の無晶形領域を増大させイオン伝導度の向上を図ると共に、カルボニル基を含めて添加される炭酸エステル系有機溶媒と親和力に優れ充放電サイクルの間発生する有機溶媒の脱離現象を防止させ、スチレンは安価であり一般有機溶媒に良好に溶解されるので固体高分子電解質製造時工程上の向上が期待される。上記の三元共重合体は過硫酸アリウム(potassium persulfate, K₂S₂O₈)を開始剤としての蒸留水で重合させることにより合成される。この際、アクリロニトリルのモル含量は10~80モル%、メタクリル酸メチルのモル含量は10~60モル%、スチレンのモル含量は5~50モル%にある。このように合成された高分子の数平均分子量は500,000ないし1,000,000範囲内にある。

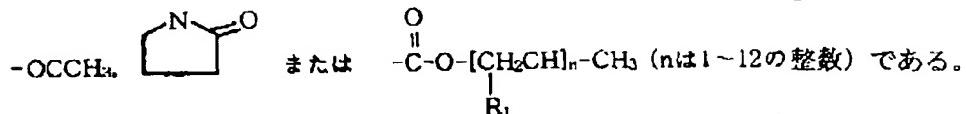
【0042】前記ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-スチレン)三元共重合体の化学構造は下記化学式(3)の通りである。

【0043】

【化学式3】



前記式において R_1 は H または CH_3 , R_2 はアルキル基, そして X は  , Cl , F ,



【0044】液体電解液はリチウム塩と非プロトン性溶媒よりなる。本発明に使用されるリチウム塩は過塩素酸リチウム ($LiClO_4$)、リチウムトリフルオロメタンスルオニミド ($LiN(CF_3SO_2)_2$)、リチウムヘキサフルオロアセネット ($LiAsF_6$)、リチウムヘキサフルオロリン酸エステル ($LiPF_6$)、リチウムテトラフルオロホウ酸塩 ($LiBF_4$) 及びリチウムトリフルオロメタンスルホン酸エステル ($LiCFSO_3$) がある。

【0045】非プロトン性溶媒としては、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどの環状エステル類、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルなどの線形エステル類、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ポリエチレングリコールジメチルエーテルなどの線形エーテル類、アーブチロラクトンなどのラクトン類、またはテトラヒドロフランなどの環状エーテル類が使用される。

【0046】高分子マトリックスがポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル共重合体)の場合、液体電解液は全体電解質組成物について 10~50重量%の量で使用され、高分子マトリックスがポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-オリゴオキシエチレンエチルエーテル-メタクリレート)の場合に液体電解液は全体電解質組成物について 10~90重量%の量で使用される。

【0047】前記成分(A)の高分子と成分(B)の液体電解液よりなされる高分子電解質の寸法安定性が不良な場合は、機械的強度を与るために選択的にセラミック粒子をフィラーとして添加する、かかるセラミックフィラーの例としては、シリカ、アルミナ、アルミニン酸塩リチウムがあり、単独あるいは二種以上混合して使用できる。本発明で使用されるセラミックフィラーは前記成分(A)と(B) 100重量部について 5~40重量部の量で使用される。

【0048】本発明の固体高分子電解質の製造方法は次の通りである。前記合成されたポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル) (A) を有機溶媒に微細粒子塊が完全に見えない程に完全に溶かしてから液体電解液

(B) を添加する。有機溶媒に高分子が溶解された溶液及びリチウム塩と非プロトン性溶媒よりなされる液体電解液が完全に混合されれば粘性の高い高分子容積が製造される。この溶液をテプロンまたはガラス板に注いでキャスティングする。キャスティングした高分子電解質フィルムを 3 時間以上常温で放置して乾燥させることにより有機溶媒が完全に取り除かれた 50~300 μm 厚さのフィルムを得る。

【0049】また、本発明の固体高分子電解質は溶液状態に微細多孔膜に充填させ使用することもできる。微細多孔膜はポリエチレン、ポリプロピレンのような合成樹脂で製造され、これは本技術分野において通常の知識を持つ者により容易に実施できる。

【0050】本発明の固体高分子電解質は高分子と液体電解液の親和性を向上させることにより液体電解液が滲み出る現象を防止でき安定性に優れた発明の効果を有する。

【0051】また、固体高分子電解質の構成成分の含量を適切に調節することにより機械的物性とイオン伝導度に優れるのみならず、製造工程が簡単であり安価なので電解質フィルム製造時工程性を大幅に向上させることができる。

【0052】本発明の固体高分子電解質はリチウム高分子二次電池、電気変色素子、コンデンサなどの電気化学装置に多様に使用される。

【0053】本発明は下記の実施例により明らかになり、下記の実施例は本発明の具体的な実施例に過ぎず、本発明の保護範囲を限定したり制限することではない。

【0054】

【実施例】本発明の実施例に使用された各構成成分は次の通りである。

【0055】A. 高分子マトリックス

(1) ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)共重合体

前記共重合体はアゾビスイソブチロニトリルを開始剤として使用し、60°Cのジメチルフォルムアミド溶媒内で

アクリロニトリルとメタクリル酸メチルを10時間以上共重合させ得られた。

【0056】(2) ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-オリゴオキシエチレンエチルエテールメタクリルレート)三元共重合体

前記三元共重合体はアゾビスイソブチロニトリルを開始剤として用い、60°Cのジメチルフォルムアミド溶媒でアクリロニトリル、メタクリル酸メチル及びオリゴオキシエチレンエチルエテールメタクリルレート単量体を原料として6時間以上共重合させることにより得られた。

【0057】(3) ポリ(アクリロニトリル-メチルメタクリル酸メチル-スチレン)三元共重合体

前記三元共重合体はK₂S₂O₈を開始剤として使用し、60°Cの蒸留水でアクリロニトリル、メタクリル酸メチル及びスチレン単量体を原料として6時間以上共重合させることにより得られた。

【0058】B. 液体電解液

本実施例に使用された液体電解液は炭酸エチレンと炭酸プロピレンを1:1体積比で混合した非プロトノン性溶媒に過塩素酸リチウムを溶解させ1M溶液で製造して使用した。

【0059】C. セラミックフィラー

機械的向上を図るために粒子サイズ0.25μmのシリカ、アルミナ及びアルミニ酸塩リチウムをフィラーとして使用した。

【0060】

【実施例1】26モル%のアクリロニトリルを含むポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)50重量%をアセトン溶媒に完全に溶解させ、ここに液体電解液50重量%を添加させた後攪拌させ全ての成分が完全に溶解された高粘度溶液を得た。これをガラス板上にキャスティングしてアセトン溶媒が完全に取り除かれた固体高分子電解質を製造した。この固体高分子電解質を直径が1.2mmのパンチを用いてディスク状に試片を作り、交流周波数分析を通してイオン伝導度(σ)を測定した。イオン伝導度は常温で2.7×10⁻⁴S/cmであった。

【0061】

【実施例2】アクリロニトリルの含量が46モル%及び64モル%のポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)を使用したことの除けば実施例1と同様な方法で製造した。この固体高分子電解質の常温でイオン伝導度を測定した結果、それぞれ3.9×10⁻⁴S/cm及び4.2×10⁻⁴S/cmであった。

【0062】

【実施例3】26モル%、46モル%及び64モル%のアクリロニトリルを含むポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)共重合体及び液体電解液の含量を変化させたことを除けば、実施例と同様な方法で固体高分子電解質を製造した。常温で液体電解液含量の変化による

固体高分子電解質のイオン伝導度を測定して得た結果が図1に示されている。

【0063】

【実施例4】26モル%のアクリロニトリルを含むポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)50重量%をアセトン溶媒に完全に溶解させ、液体電解液50重量%を添加させた電解質溶液100重量部についてシリカ5重量部を添加して全ての成分が完全に溶解されるよう攪拌した。

【0064】こうして得られた高粘度電解質溶液をガラス板上にキャスティングしてアセトン溶媒が完全に取り除かれた固体高分子電解質を得た。これを直径1.2mmのパンチをディスク状の試片を作った。交流周波数分析を通してイオン伝導度(σ)を測定した結果、常温で2.5×10⁻⁴S/cmであった。

【0065】

【実施例5】アクリロニトリルの含量は46モル%及び64モル%に変化させたことを除けば実施例4と同様な方法で固体高分子電解質を製造した。交流周波数分析を通して測定した常温におけるイオン伝導度がそれぞれ3.6×10⁻⁴S/cm及び4.8×10⁻⁴S/cm及びであった。

【0066】

【実施例6】46モル%のアクリロニトリルの含むポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)60重量%及び液体電解液40重量%よりなる組成物に添加されるシリカの含量を変化させたことを除けば実施例1と同様な方法で固体高分子電解質を製造した。これに対する結果が図2に示されている。この固体高分子電解質はイオン伝導度と機械的特性に優れることと判明された。

【0067】電気化学的安定性は線形掃引ボルタントリー実験を通して調べた。相対電極及び基準電極としてリチウム電極を使用し、作業電極としてステンレス電極を使用した。一定電圧を加えて電圧による電流変化から酸化分解電位を求めた。これに対する結果を図3に示した。リチウムを基準電極として2.24Vに至るまで電気化学的に安定的であった。

【0068】

【比較実施例1】平均分子量120,000のポリ(メタクリル酸メチル)50重量%及び液体電解質に50重量%を混合しアセトン溶媒を加えてから攪拌させることにより全成分が完全に溶解された高粘度溶液を得た。これをガラス板上にキャスティングしてアセトン溶媒が完全に取り除かれた高分子電解質を製造した。

【0069】常温において交流周波数分析を通してイオン伝導度を測定した結果、1.2×10⁻⁴S/cmであった。ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)を使用した実施例より製造方法は簡単であったが、イオン伝導度は低かった。また、ポリ(メタクリル酸メチル)高分子が有機溶媒に対する親和力が相当高くて製造

された高分子電解質フィルムがねつとりした粘着性を示した。

【0070】

【比較実施例2】平均分子量が70,000であるポリ(アクリロニトリル)50重量%及び液体電解液50重量%を混合した溶液にジメチルフォルムアミド溶媒を加えてから60°Cで攪拌させることにより全成分が完全に溶解された高粘度溶液を得た。これをガラス板上にキャスティングしてジメチルフォルムアミド溶媒が完全に取り除かれた高分子電解質を製造した。

【0071】交流周波数分析を通じたイオン伝導度を即適した結果、常温で $5 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}$ であって前記実施例に比べてイオン伝導度は高かった。しかし、有機溶媒として使用されたジメチルフォルムアミド溶媒の沸点が153°Cで高くてこの溶媒を取り除くに相当時間が所要された。有機溶媒が揮発される過程で液体電解液が共に蒸発され高分子電解質内の液体電解液の組成成分を所望の通り保たせにくかった。また、製造された高分子電解質から液体電解液が高分子マトリックスの外部に滲み出る現象が発生した。

【0072】

【実施例7】アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、及びオリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリレートのモル含量がそれぞれ11%、79%、10%の三元共重合体50重量%をテトラヒドロフラン溶媒に完全に溶解させ、ここに液体電解液50重量%を添加させてから攪拌させ全成分が完全に溶解された高粘度溶液を得た。これらガラス板または油紙上にキャスティングしてテトラヒドロフラン溶媒が完全に取り除かれた固体高分子電解質を製造した。この固体高分子電解質を2cm×2cmサイズに切ってから、二つのステンレス電極間に嵌め込んで交流周波数分析を通してイオン伝導度(σ)を測定した。イオン伝導度は常温で $3 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}$ であった。

【0073】

【実施例8】アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、及びオリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリレートのモル含量がそれぞれ11%、79%、10%の三元共重合体及び液体電解液よりなる固体高分子電解質で液体電解液の含量を変化させたことを除けば実施例7と同様な方法で固体高分子電解質を製造した。一定温度で液体電解液含量の変化による固体高分子電解質のイオン伝導度を測定して得た結果が図4に示されている。

【0074】

【実施例9】アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、及びオリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリレートのモル含量がそれぞれ23%、69%、8%の三元共重合体を高分子マトリックスとして使用したことを除けば実施例7と同様な方法で固体高分子電解質を製造した。常温でこの固体高分子電解質のイオン伝導度を測定

した結果 $4.9 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}$ であった。

【0075】

【実施例10】アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、及びオリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリレートのモル含量がそれぞれ23%、69%、8%の三元共重合体50重量%をテトラヒドロフラン溶媒に完全に溶解させ、液体電解液50重量%を混合させた電解質溶液100重量部についてシリカ5重量部を添加して全成分が完全に溶解されるよう攪拌した。こうして得られた高精度電解質溶液をガラス板または油紙上にキャスティングしてテトラヒドロフラン溶媒が完全に取り除かれた固体高分子電解質を得た。交流周波数分析を通してイオン伝導度を測定した結果常温で $4.5 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}$ であった。

【0076】

【実施例11】アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、及びオリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリレートのモル含量がそれぞれ23%、69%、8%の三元共重合体50重量%及び液体電解液50重量%よりなされる組成物に添加されるシリカの含量を変化させたことを除けば実施例10と同様な方法で固体高分子電解質を製造した。これに対する結果が図5に示されている。

【0077】電気化学的安定性は線形掃引ボルタントリー実験を通して調べた。相対電極及び基準電極としてリチウム電極を使用し、作業電極としてステンレス電極を使用した。一定電圧を加えて電圧による電流変化から酸化分解電位を求めた。これに対する結果を図6に示した。リチウムを基準電極として5.1Vに至るまで電気化学的に安定的であった。

【0078】

【実施例12】アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、及びオリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリレートのモル含量がそれぞれ23%、69%、8%の三元共重合体50重量%及び液体電解液50重量%よりなされる組成物に100重量部についてリチウムアルミニート20重量部を添加したことを除けば実施例10と同様な方法で電解質を製造した。イオン伝導度を測定した結果常温で $3.0 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}$ であった。

【0079】

【実施例13】アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、及びオリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリレートのモル含量がそれぞれ11%、79%、10%の三元共重合体30重量%をテトラヒドロフラン溶媒に完全に溶解させ、ここに液体電解液70重量%を添加させた後攪拌させ全成分が完全に溶解された高粘度溶液を得た。得られた溶液に厚さ25μmのポリオレフィン微細多孔膜Cellgard 2300を30分間濱けてから引き取って常温で乾燥すればテトラヒドロフラン溶媒が取り除かれながらゲルタイプの高分子電解質がポリオレフィン微細多孔膜に充填された厚さ100μmの高分子電

解質を得た。これらを交流周波数分析を通してイオン伝導度を測定した結果、常温で $6 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0080】

【実施例14】アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、及びスチレンのモル含量がそれぞれ 7%、27%、16% の三元共重合体 20重量% をテトラヒドロフラン溶媒に完全に溶解させ、ここに 1M の過塩素酸リチウム及び炭酸エチレン、炭酸プロピレンよりなる液体電解液 80重量% を添加させてから攪拌させ全成分が完全に溶解された高粘度溶液を得た。これをドクターブレード (doctor blade) を用いて油紙上にキャスティングしてテトラヒドロフラン溶媒が完全に取り除かれた固体高分子電解質を製造した。この固体高分子電解質を 2 cm × 2 cm サイズに切った後、二つのステンレス電極間に嵌め込んで交流周波数分析を通してイオン伝導度 (σ) を測定した。イオン伝導度は常温で $1 \cdot 3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

【0081】電気化学的安定性は線形掃引ボルタンメトリー実験を通して調べた。相対電極及び基準電極としてリチウム電極を使用し、作業電極としてステンレス電極を使用した。ここに一定電圧を加えて電圧による電流変

化から酸化分解電位を求めたが、リチウムを基準電極として 4.8V に至るまで電気化学的に安定的であった。

【0082】

【実施例15】アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、及びスチレンのモル含量がそれぞれ 7%、27%、16% の三元共重合体及び 1M の過塩素酸リチウム及び炭酸エチレン、炭酸プロピレンよりなる液体電解液より構成された固体高分子電解質で液体電解液の含量を変化させたことを除けば実施例14と同様な方法で固体高分子電解質を製造した。常温で液体電解液含量の変化による固体高分子電解質のイオン伝導度を測定して得た結果が図7に示されている。

【0083】

【実施例16】1M の LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiPF₆ 及び LiAsF₆ を体積比 1:1 の EC/PC 混合物に溶かして製造した液体電解液を使用したことを見れば実施例14と同様な方法で固体高分子電解質を製造した。常温でこの固体高分子電解質のイオン伝導度を測定して表1に示した。

【0084】

【表1】

液体電解液	イオン伝導度 (S/cm)
LiBF ₄ 、EC/PC(1:1 by vol)	$1 \cdot 2 \times 10^{-3}$
LiCF ₃ SO ₃ 、EC/PC(1:1 by vol)	$1 \cdot 8 \times 10^{-3}$
LiPF ₆ 、EC/PC(1:1 by vol)	$1 \cdot 7 \times 10^{-3}$
LiAsF ₆ 、EC/PC(1:1 by vol)	$1 \cdot 8 \times 10^{-3}$

【0085】

【実施例17】1M の LiClO₄ を体積比 1:1 の EC/DMC、EC/ γ -BL 及び EC/DEC 混合物に溶かして製造した液体電解液を使用したことを除けば実施例14と同様な方法で固体高分子電解質を製造した。

常温でこの固体高分子電解質のイオン伝導度を測定して表2に示した。

【0086】

【表2】

液体電解液	イオン伝導度 (S/cm)
1M LiClO ₄ 、EC/DMC(1:1 by vol)	$1 \cdot 0 \times 10^{-3}$
1M LiClO ₄ 、EC/ γ -BL(1:1 by vol)	$2 \cdot 3 \times 10^{-3}$
1M LiClO ₄ 、EC/DEC(1:1 by vol)	$1 \cdot 2 \times 10^{-3}$

【0087】

【実施例18】アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、スチレンのモル含量がそれぞれ 7%、27%、16% の三元共重合体 30重量% をテトラヒドロフランに完全に溶解させ、ここに 1M の過塩素酸リチウム及び炭酸エチレン、炭酸プロピレンよりなる液体電解液の 70重量% を混合させた電解質溶液 100重量部についてシリカ 10重量部を添加して全成分が完全に溶解されるよう攪拌した。こうして得られた高粘度電解質溶液を油紙上にキャスティングしてテトラヒドロフラン溶媒が完全に取り除かれた固体高分子電解質を得た。交流周波数分析を通してイオン伝導度を測定した結果、常温で $1 \cdot 4$

$\times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。前記で製造された固体高分子電解質を用いて -20°C から 55°C 範囲内で測定されたイオン伝導度の変化が図8に示されている。

【0088】製造された固体高分子電解質フィルムを 2 cm × 2 cm サイズに切った後、二つのリチウム電極間に嵌め込んで交流周波数分析を通してリチウム固体高分子電解質界面抵抗を測定した。時間に従う交流周波数応答曲線から求めたリチウム固体高分子電解質界面抵抗の変化が図9に示されている。測定時間に関わらず界面抵抗の値が一定した点から液体電解液によるリチウム電極のパッシベーション現象がほぼ見られなかった。

【0089】

【実施例19】アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、スチレンのモル含量がそれぞれ7%、27%、16%の三元共重合体30重量%及び1Mの過塩素酸リチウムと炭酸エチレン・炭酸プロピレンよりなる液体電解液の70重量%とからなる組成物に添加されるシリカの含量を変化させたことを除けば実施例17と同様な方法で固体高分子電解質を製造した。添加されるシリカ含量によるイオン伝導度の変化が図10に示されている。

【0090】

【実施例20】アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、スチレンのモル含量がそれぞれ7%、27%、16%の三元共重合体30重量%及び液体電解液の70重量%とからなる組成物100重量部についてアルミナまたはアルミニ酸塩リチウムの0~20重量部を添加したことを除けば実施例17と同様な方法で固体高分子電解質を製造した。添加されるアルミナまたはアルミニ酸塩リチウムのフィラー含量によるイオン伝導度の変化が図10に示されている。

【0091】

【実施例21】アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、スチレンのモル含量がそれぞれ47%、31%、22%の三元共重合体を高分子マトリックスとして使用したことを除けば実施例14と同様な方法で固体高分子電解質を製造した。常温でこの固体高分子電解質のイオン伝導度を測定した結果 $2.0 \times 10^{-5} S \cdot cm$ であった。

【0092】

【実施例22】アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、スチレンのモル含量がそれぞれ47%、31%、22%の三元共重合体37.5重量%をテトレヒドロフラン溶媒に完全に溶解させ、ここにフタル酸ジブチル62.5重量%を混合させた溶液100重量部についてシリカ12.5重量部を添加して全成分が完全に溶解されるよう攪拌した。これをドクタブレードを用いて油紙上にキャスティングしてテトラヒドロフラン溶媒が完全に取り除かれた薄膜フィルムを製造した。得られた薄膜フィルムをエーテル溶媒に30分以上浸しておけばフィルム内部のフタル酸ジブチル溶媒が取り除かれながら微細な気孔が生成されるが、これを1Mの過塩素酸リチウム及び炭酸エチレン・炭酸プロピレンよりなる液体電解液に浸すことにより生成された微細気孔の内部を電解液で充填せしむる。このように得られた固体高分子電解質フィルムのイオン伝導度を測定した結果、常温で $1.1 \times 10^{-4} S \cdot cm$ であった。

【0093】

【実施例23】アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、スチレンのモル含量がそれぞれ21%、72%、7%の三元共重合体を高分子マトリックスとして使用したことを除けば実施例14と同様な方法で固体高分子電解質を製造した。常温で測定されたイオン伝導度は9.7

$\times 10^{-4} S \cdot cm$ であった。

【0094】

【実施例24】アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、スチレンのモル含量がそれぞれ54%、32%、14%の三元共重合体11重量%をテトレヒドロフラン溶媒に完全に溶解させ、ここに1Mの過塩素酸リチウム及び炭酸エチレン・炭酸プロピレンよりなる液体電解液の89重量%を混合させた電解質溶液100重量部についてシリカの10重量部を添加して全成分が完全に溶解されるよう攪拌した。得られた高粘度の電解質溶液を油紙上にキャスティングしてテトラヒドロフラン溶媒が完全に取り除かれた固体高分子電解質を得る。LiMn₂O₄正極活性物質、カーボン導電材、固体高分子電解質を重量比51:8:41で含むスラリーを製造してアルミニウム電流集電体上にキャスティングして複合正極(composite cathode)を製造する。製造された複合正極上に固体高分子電解質フィルムを覆った後、リチウム負極(anode)を再び固体高分子電解質上に載せて張り合せて厚さ0.2mmの薄形リチウム高分子二次電池を得る。製造されたりチウム高分子二次電池を3.0ないし4.3V範囲内で0.1mA/ $c m^2$ の電流密度で充放電して図11のような充放電曲線を得た。セルの放電容量は136mAh/gであって極めて優れ、充放電効率も96%で割合に高く評価された。上記のリチウム高分子二次電池を同様な条件で充放電サイクルを繰り返してから図12のような充放電曲線を得た。100回充放電サイクル後得られたセルの放電容量は120mAh/gに初期容量の88%を保った。上記の結果は本発明の固体高分子電解質システムがリチウム高分子二次電池の電解質材料で十分な応用可能性があることを示唆する結果である。

【0095】

【比較実施例3】重量比でアクリロニトリルを29%含有するスチレン-アクリロニトリル共重合体(SAN)の20重量%をテトレヒドロフラン溶媒に完全に溶解させ、ここに1Mの過塩素酸リチウム及び炭酸エチレン・炭酸プロピレンよりなる液体電解液の80重量%を混合させたから攪拌して全成分が完全に溶解された高粘度溶液を得た。これを油紙上にキャスティングしてテトラヒドロフラン溶媒が完全に取り除かれた高分子電解質を製造した。交流周波数分析を通してイオン伝導度を測定した結果、常温で $1.4 \times 10^{-3} S \cdot cm$ であった。しかし、成形された高分子電解質の機械的物性が脆弱になって100μm以下の薄膜を得にくく、上記の場合と同様に製造された高分子電解質内で液体電解液がマトリックス高分子の外部に滲み出る現象が生じた。

【0096】

【発明の効果】以上述べたように、本発明で三元共重合体、非プロトン性溶媒、リチウム塩、セラミックフィラーで構成される高分子電解質は共重合体の組成及び組成物の含量を変化させることにより機械的物性及びイオン

伝導特性を適宜に調節しうる。

【0097】本発明の単純な変形ないし変更は全て本分野の通常の知識を持つ者により容易に実施でき、かかる変形や変更は全て本発明の領域に含まれる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による実施例3におけるポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)内のアクリロニトリル及び液体電解液の含量変化によるイオン伝導度(σ)の変化を示したグラフである。

【図2】本発明による実施例6におけるポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)と液体電解液を含有する組成物に添加されるシリカ(SiO_2)の量によるイオン伝導度(σ)の変化を示したグラフである。

【図3】ポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル)、液体電解液、及びシリカよりなる電解質の線形掃引ボルタンメトリー(linear sweep voltammetry)を示すグラフである。

【図4】本発明による実施例8におけるアクリロニトリル、メタクリル酸メチル及びオリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリレートのモル含量がそれぞれ11%、79%、10%のポリ(クリロニトリル、メタクリル酸メチル及びオリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリレート)三元共重合体と液体電解液より構成された固体高分子電解質内で電解液の含量によるイオン伝導度の変化を示した図表である。

【図5】本発明による実施例11におけるポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-オリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリレート)と液体電解液を含有する組成物に添加されるシリカ(SiO_2)の量によるイオン伝導度(σ)の変化を示した図表である。

【図6】本発明によるポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-オリゴオキシエチレンエチルエーテルメタクリレート)、液体電解液及びシリカよりなる電解質の線形掃引ボルタンメトリーを示した図表である。

【図7】本発明による実施例15におけるアクリロニトリール、メタクリル酸メチル及びスチレンのモル含量が

それぞれ7%、27%、16%のポリ(アクリロニトリル-メタクリル酸メチル-スチレン)三元共重合体及び1M過塩素酸リチウムと炭酸エチレン・炭酸プロピレンよりなる液体電解液より構成された固体高分子電解質で電解液含量変化によるイオン伝導度の変化を示したグラフである。

【図8】本発明による実施例18におけるポリ(アクリロニトリル、メタクリル酸メチル-スチレン)三元共重合体30重量%及び1M過塩素酸リチウムと炭酸エチレン・炭酸プロピレンよりなる液体電解液の70重量%を混合させた電解質溶液100重量部についてシリカ10重量%を添加させ製造した固体高分子電解質の温度変化(-20~55°C)によるイオン伝導度の変化を示したグラフである。

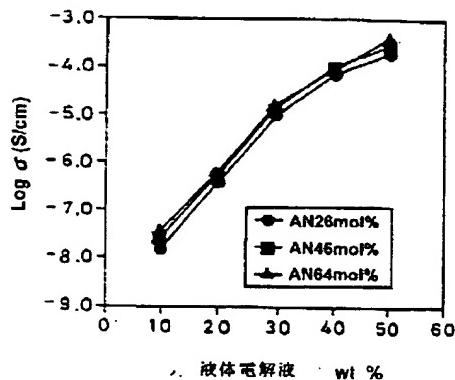
【図9】本発明によるポリ(アクリロニトリル、メタクリル酸メチル-スチレン)三元共重合体、1M過塩素酸リチウムと炭酸エチレン・炭酸プロピレンよりなる液体電解液及びシリカで構成される固体高分子電解質の時間に従うリチウム電極・固体高分子電解質界面抵抗の変化を示したグラフである。

【図10】本発明による実施例19及び20におけるポリ(アクリロニトリル、メタクリル酸メチル-スチレン)三元共重合体及び液体電解液より構成された組成物に添加されるセラミックフィラー(シリカ、アルミナ、アルミニ酸塩リチウム)の含量によるイオン伝導度の変化を示したグラフである。

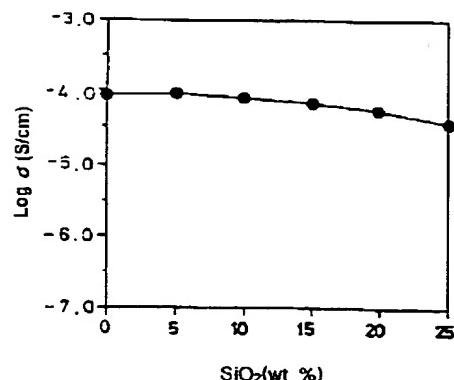
【図11】本発明による実施例24におけるリチウム負極・固体高分子電解質-LiMn₂O₄系複合正極より構成される薄形の(厚さ:0.2mm)リチウム高分子二次電池を3.0~4.3V範囲内で0.1mA/cm²の電流密度で充放電実験して得た充放電曲線を示したグラフである。

【図12】本発明によるリチウム高分子二次電池を3.0~4.3V範囲内で0.1mA/cm²の電流密度で充放電実験して得たサイクル回数による二次電池の放電容量を示したグラフである。

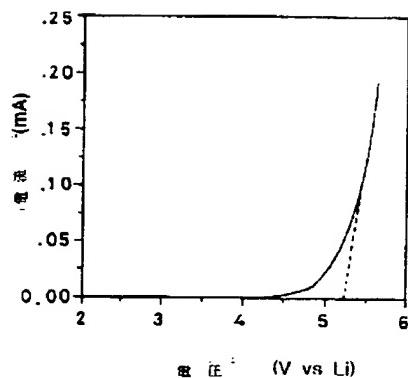
【図1】



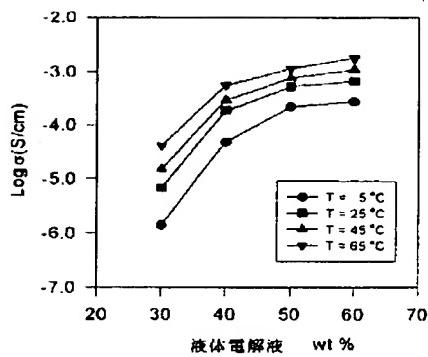
【図2】



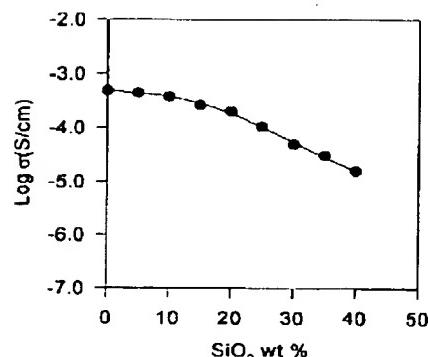
【図3】



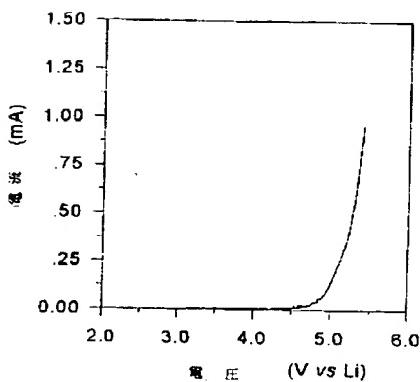
【図4】



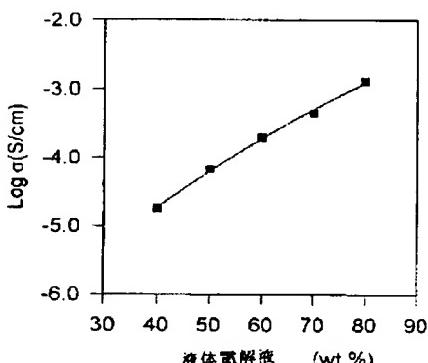
【図5】



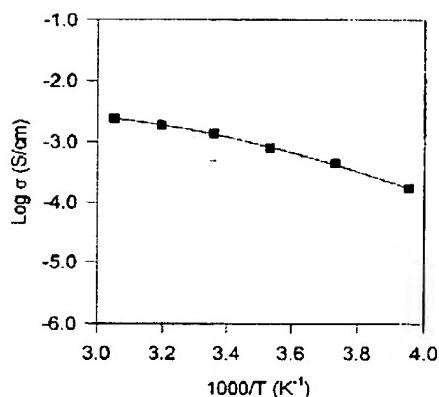
【図6】



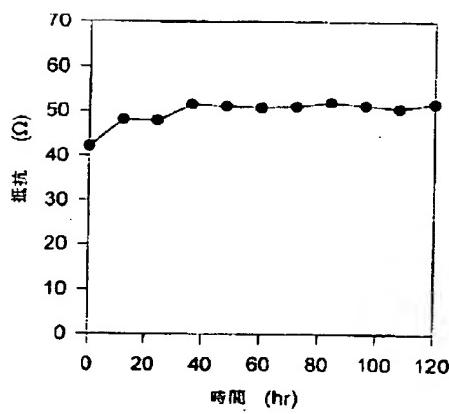
【図7】



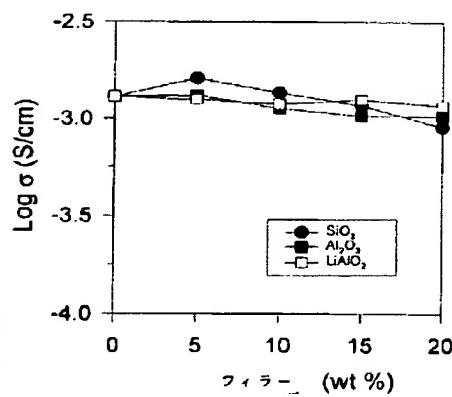
【図8】



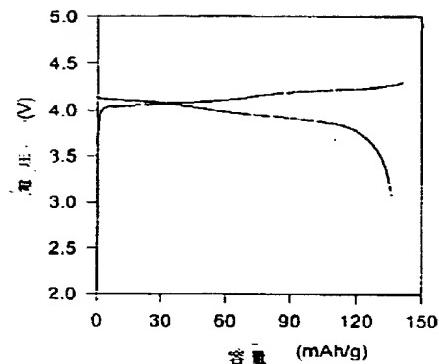
【図9】



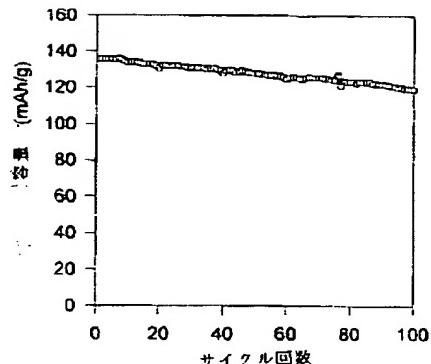
【図10】



{ 11 }



〔四〕121



フロントページの続き

(51) Int., C1, 6

識別記号

F 1

COSK 3/36

3430

3 / 38

5 / 55

5/06

5/109

5 / 109

COSL 33/12

33/12

33/30

33/20

HO1M 10/40

HQ1M 10/40

E

(72) 発明者 きみ・ヤン・ローク

大韓民国 ダエジエオン ウスン・ク ウ
ヘウン・ドン(無番地) ハンヴィット・アバ
ートメント 107-601

(72) 発明者 オー・ブー・ケウン

大韓民国 グエジエオン エスン・ク ジ
エオンミン・ドン(無番地)エキスボ・ア
パートメント 106-1204

(72) 発明者

エク・チャン・ウー

大韓民国 タエク スーサン・ク スーサン・1・ガ 649-78 クグジュン・ヴィラ 201